PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-091668

(43)Date of publication of application: 31.03.2000

(51)Int.CI.

H01L 43/08 G11B 5/39 H01F 10/30 H01F 41/20

(21)Application number: 11-272752

(71)Applicant: NEC CORP

(22)Date of filing:

04.08.1997

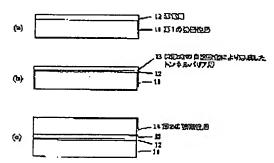
(72)Inventor: TSUGE HISANAO

(54) MANUFACTURE OF FERROMAGNETIC TUNNEL JUNCTION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ferromagnetic tunnel junction element of low resistance value and high current density which is required for a magnetic head and magnetic memory by forming a tunnel barrier laver of high quality under good control.

SOLUTION: A first ferromagnetic layer 11 and a conductive layer 12 are continuously formed in vacuum, pure oxygen is introduced without breaking the vacuum so that the surface of the conductive layer 12 is naturally oxidized to form a tunnel barrier layer 13, and after the oxygen is evacuated, a second ferromagnetic layer 14 is formed to complete a basic structure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of

21.08.2002

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2002-17447

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

10.09.2002

decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-91668 (P2000-91668A)

(43)公開日 平成12年3月31日(2000.3.31)

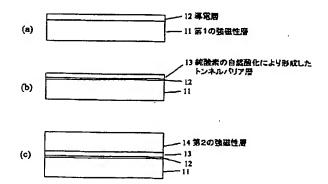
(51) Int.Cl.'	識別記号	ΡI	テーマコード(参考)
H01L 43/08		H01L 43/08	Z
G 1 1 B 5/39		G 1 1 B 5/39	
H 0 1 F 10/30		H01F 10/30	
41/20		41/20	
		審査請求有	請求項の数6 OL (全 7 頁)
(21)出願番号	特顏平11-272752	(71)出願人 000004	237
(62)分割の表示	特願平9-209292の分割	日本電	気株式会社
(22) 出願日	平成9年8月4日(1997.8.4)	東京都	港区芝五丁目7番1号
	•	(72)発明者 柘植	久尚
		東京都	港区芝五丁目7番1号 日本電気株
		式会社	为
		(74)代理人 1000702	219
		弁理士	若林 忠 (外3名)

(54)【発明の名称】 強磁性トンネル接合素子の製造方法

【課題】 高品質のトンネルバリア層を制御良く形成す

(57)【要約】

ることによって、磁気ヘッドや磁気メモリに必要な低抵抗値及び高電流密度の強磁性トンネル接合素子を得る。 【解決手段】 (a)第1の強磁性層11、導電層12 を真空中で連続形成し、(b)真空を破ることなく純酸素を導入し、導電層12の表面を自然酸化してトンネルバリア層13を形成し、(c)酸素を排気した後、第2の強磁性層14を成膜して基本構造を完成させる強磁性トンネル接合素子の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の強磁性層と第2の強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ構造を持つ強磁性トンネル接合素子の製造方法において、真空中で金属又は半導体からなる導電層を成膜した後、純酸素を導入し、該導電層表面を自然酸化してトンネルバリア層を形成する工程を含むことを特徴とする強磁性トンネル接合素子の製造方法。

【請求項2】 第1の強磁性層、トンネルバリア層、第 2の強磁性層を不純物ガスにさらすことなく連続形成す ることを特徴とする請求項1記載の強磁性トンネル接合 素子の製造方法。

【請求項3】 第1の強磁性層を成膜した後、真空中に 純酸素を導入して該第1の強磁性層表面を酸化する工程 を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の強磁性ト ンネル接合素子の製造方法。

【請求項4】 前記第1及び第2の強磁性層は、Fe、Co、Ni又はそれら元素を含む合金であることを特徴とする請求項1~3の何れか一項記載の強磁性トンネル接合素子の製造方法。

【請求項5】 前記導電層は、AI、Mg、又は、ランタノイドに属する金属の何れかよりなることを特徴とする請求項1~4の何れか一項記載の強磁性トンネル接合素子の製造方法。

【請求項6】 純酸素の酸素分圧が20mTorr~2 00Torrであることを特徴とする請求項1~5の何れか一項記載の強磁性トンネル接合素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高密度磁気ディス 30 ク装置における再生用磁気ヘッドや高密度磁気メモリ (MRAM) に適した磁気抵抗効果素子に関する。

[0002]

【従来の技術】強磁性トンネル接合素子は、二つの強磁性層の間に数 n m厚の薄い絶縁体からなるトンネルバリア層を挟んだ構造を持つ。この素子では、強磁性層間に一定の電流を流した状態で強磁性層面内に外部磁界を印加すると、両磁性層の磁化の相対角度に応じて抵抗値が変化する磁気抵抗効果現象が現れる。この磁化の向きが平行である場合には抵抗値は最小となり、反平行である場合には抵抗値が最大となる。したがって、両磁性層に保磁力差を付与することによって、磁界の強さに応じて磁化の平行及び反平行状態を実現できるため、抵抗値の変化による磁界検出が可能となる。

【0003】近年、トンネルバリア層にAIの表面酸化 膜を用いることによって、20%近い磁気抵抗変化率を 示す強磁性トンネル接合素子が得られるようになったこ とから、磁気ヘッドや磁気メモリへの応用の可能性が高 まってきた。こうした大きな磁気抵抗変化率を報告して いる代表例として、「1996年4月、ジャーナル・オブ・ アプライド・フィジックス、79巻、4724~4729頁 (Jour nal of Applied Physics, vol.79, 4724~4729, 1996) 」がある。

【0004】この技術を図面を用いて説明する。図8に示すように、蒸着マスクを用いてガラス基板81上にCoFeからなる第1の強磁性層82を真空蒸着し【図8(a)】、引き続き、マスクを交換して1.2~2.0 nm厚のA1層83を蒸着する【図8(b)】。このA1層83表面を酸素グロー放電に曝すことにて、A12O3からなるトンネルバリア層84を形成する【図8

(c)]。最後に、このトンネルバリア層84を介して第1の強磁性層82と重なるようにCoからなる第2の強磁性層85を成膜して、十字電極の強磁性トンネル接合素子を完成させる[図8(d)]。この方法では、磁気抵抗変化率として最大18%という大きな値が得られている。

【0005】その他の例として、特開平5-63254 号、特開平6-244477号、特開平8-70148 号、特開平8-70149号、特開平8-316548 号、及び、「1997年、日本応用磁気学会誌、21巻、493 ~496頁」等の報告がある。ここでは、トンネルバリア 層の形成方法として、A1層を成膜した後、大気中に曝 してA1203を成長させる方法が提案されている。 【0006】

【発明が解決しようとする課題】強磁性トンネル接合素子を磁気ヘッドや磁気メモリ等のデバイスに適用するには、熱雑音の影響を低減する為に実用素子寸法である程度低い抵抗値が必要であるが、従来のトンネルバリア形成法ではその実現が困難であった。また、高密度化に対応した磁気ヘッドへの応用では、信号出力電圧の大きさが鍵を握るが、従来技術では素子特性を損なうことなく十分な電流密度が得られないという課題もあった。さらに、従来技術ではウェハ内やロット間の素子特性のばらつきが大きく、実用に供するだけの十分な製造歩留まりを得ることは難しかった。

【0007】これらの課題は、主に従来のトンネルバリア層の形成方法に起因すると考えられる。すなわち、酸素グロー放電を用いる方法では、イオンやラジカル状態の活性酸素を導電層の酸化に用いるので、薄い酸化膜厚の制御すなわち素子抵抗の制御が難しいといった問題や、同時に発生する活性化された不純物ガスによってトンネルバリア層が汚染され接合品質が劣化するという問題がある。一方、大気中における自然酸化による方法では、大気中の粉塵でトンネルバリア層にピンホールを生じたり、水分、炭素酸化物、窒素酸化物等の汚染を受けることによって酸素グロー放電と同様に多くの問題を抱っている。

【0008】本発明の目的は、このような従来技術の課題を解決し、実用に必要な抵抗値及び信号出力電圧特性を備え、製造歩留まりを改善した強磁性トンネル接合素

子の製造方法を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】上記目的に従い、本発明の強磁性トンネル接合素子の製造方法は、第1の強磁性層と第2の強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ構造を持つ強磁性トンネル接合素子の製造方法において、真空中で金属又は半導体からなる導電層を成膜した後、純酸素を導入し、該導電層表面を自然酸化してトンネルバリア層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0010】また、特に好ましくは、第1の強磁性層、トンネルバリア層、第2の強磁性層を不純物ガスにさらすことなく連続形成することを特徴とし、第1の強磁性層を成膜した後、真空中に純酸素を導入して該第1の強磁性層表面を酸化する工程を含むことを特徴とし、前記第1及び第2の強磁性層は、Fe、Co、Ni又はそれら元素を含む合金であることを特徴とし、前記導電層は、Al、Mg、又は、ランタノイドに属する金属の何れかよりなることを特徴とし、純酸素の酸素分圧が、20mTorr~200Torrであることを特徴とする。

【0011】本発明においては、真空中に純酸素を導入し、導電層表面を自然酸化してトンネルバリア層を形成するので、不純物ガスの影響を受けない清浄な雰囲気で熱平衡状態を保ったまま酸化層の成長が可能であり、高品質のトンネルバリア層を制御性良く形成することができ、上記目的を達成できる。

[0012]

【発明の実施の形態】本発明の強磁性トンネル接合素子の製造方法に関する第1の実施の形態について、図面を参照して説明する。

【0013】図1に示すように、第1の強磁性層11、 導電層12を真空中で連続成膜し[図1(a)]、その 後真空を破ることなく純酸素を導入し、導電層12の表 面を自然酸化してトンネルバリア層13を形成する[図 1(b)]。なお、図1(b)には導電膜12の酸化後 でも第1の強磁性層11との界面に導電層12の未酸化 部分が残されている場合を示しているが、酸化条件次第 で完全に酸化させることも可能である。次に、酸素を俳 気した後、第2の強磁性層14を成膜して強磁性トンネ ル接合素子の基本構造を完成させる[図1(c)]。

【0014】強磁性層11、14に、Fe、Co、Ni 又はそれら元素を含む合金を用いた場合には、導電層1 2として強磁性層よりも小さな表面自由エネルギーの値 を持つA1を選択することにより、特に下地となる第1 の強磁性層11に対して良好な被覆性を呈する。その結 果、完成された素子ではピンホールによる強磁性層間の 電気的ショートの無い良好な特性が得られる。また、A 1の酸素一原子あたりの生成自由エネルギーは、Fe、 Co、Niよりも大きいので、トンネルバリア層となる A12O3は接合界面で熱的に安定である。 【0015】導電層12に、Mgやランタノイドに属する金属を選択した場合には、同様な理由から下地となる第1の強磁性層11に対する良好な被覆性とともに、さらに熱的に安定なトンネルバリア層が得られる。

【0016】次に、本発明の第2の実施形態について、図面を参照して説明する。図2に示すように、第1の強磁性層11を成膜し[図2(a)]、次いで真空中に酸素を導入して、第1の強磁性層11の表面に酸化層21を形成する[図2(b)]。この工程を加えると、次の工程で導電層12を成膜する際に第1の強磁性層11から導電層12に酸素拡散が起こり、第1の強磁性層11に還元領域22が形成されると共に、導電層12の下部表面に酸化層23が形成される[図2(c)]。

【0017】この工程によれば、少なくとも強磁性層に接する両方の界面(図2(d)では全領域)に導電層12の酸化膜が形成されるので、より熱安定性に優れた素子が実現される。導電層12側に安定な酸化層を形成するには、導電層12の酸素一原子当たりの生成自由エネルギーが第1の強磁性層11を構成する元素よりも大きくすればよい。強磁性層にFe、Co、Ni又はそれらを含む合金を用いた場合には、導電層12としてAI、Mg、ランタノイドに属する金属を用いることが有効である。

【0018】引続き、第1の実施の形態と同様にして、トンネルバリア層24、第2の強磁性層14を成膜すれば、強磁性トンネル接合素子の基本構造が得られる[図2(e)]。

[0019]

【実施例】<実施例1>本発明の第1の実施例を図面を 参照して詳細に説明する。

【0020】まず、図3(a)に示すように、表面を熱酸化したSi基板31上に50nm厚のAl膜からなる第1の配線層32、10nm厚のFe膜からなる第1の強性層33、2nm厚のAl層からなる導電層34を連続してスパッタ蒸着した。この成膜には、4インチ連をのターゲット4基を備えた高周波マグネトロンスパッタ装置を用いた。スパッタ条件は、すべてバックグランド圧力1×10-7Torr以下、Ar圧力10mTorr、高周波電力200Wとした。次に、スパッタ装置内に純酸素を導入し、酸素圧力を20mTorrの範囲で10分間保持して、Al導電層34表面を酸化してトンネルバリア層35を形成した。酸素を排気してバックグランド圧力に到遠した後、20nm厚のCoFe膜からなる第2の強磁性層36をスパッタ蒸着し、結合構成層を完成した。

【0021】次に、通常のフォトリングラフィ技術とイオンミリング技術を用いて、接合構成層の全層を下部配線形状に加工した[図3(b)]。第2の強磁性層36上に接合寸法を規定するためのレジストパターン37を形成し、第1の強磁性層33までイオンミリングした

[図3(c)]。このレジストを残したまま300nm 厚のAl2O3膜からなる絶縁層38を電子ビーム蒸着した後、レジストのリフトオフを行った [図3(d)]。次に、上部配線を形成するためのレジストパターン39を形成し [図3(e)]、その後第2の強磁性層36と第2の配線層40間の電気的な接触を得るために露出した試料表面の逆スパッタクリーニングを行った。引き続き、200nm厚のAl膜からなる第2の配線層40を蒸着し、最後にレジストをリフトオフすることによって上部配線を形成し、強磁性トンネル接合素子を完成した [図3(f)]。

【0022】図4に、このようにして作製した強磁性ト ンネル接合素子の代表的な磁気抵抗曲線を示す。この素 子の接合面積は40×40μm²であり、トンネルバリ ア層を形成する際のAIの酸素圧力は20Torrとし た。印加磁界を-300 Oeから300 Oe に、さらに 逆に300 Oe からー300 Oe に変化させることによ り、抵抗値はA→B→C→D→E→F→G→H→Aの曲 線上を移動する。B、Fの立ち上がりと、D、Hの立ち 下がりは、それぞれFeとCoFeの保磁力に対応して いる。A、EでFeとCoFeの磁化の向きが平行状 態、C、Gで反平行状態が実現されていることを意味し ている。この磁気抵抗曲線から読み取った磁気抵抗変化 率は約5%であり、接合面積 (2×2 μ m²~40×4 $0 \mu m^2$) に関係無くほぼ同一の値が得られた。一方、 抵抗値は、図5に示すように、接合面積に対してきれい な逆比例の関係を示した。最小二乗法から求めた傾きは -1.004であり、非常に制御性よく素子が作製され ていることが分かる。接合面積で規格化した抵抗値は 1.5×10⁻⁵ Ω c m²であり、トンネルバリア層形成時 の酸素圧力を20mTorrまで低下させることによっ て、さらに一桁以上小さな抵抗値が得られた。これらの 抵抗値は従来の方法で得られた最も小さい抵抗値よりも 二桁から三桁小さな値である。

【0023】図 $6に10\times10\mu$ m²における抵抗値及び磁気抵抗変化率の電流密度依存性を示す。抵抗値、磁気抵抗変化率共に電流密度を増加させても 10^3 A/cm²までは全く変化が認められなかった。 5×10^3 A/cm²でも抵抗値の変化はほとんど無く、磁気抵抗変化率も約10%の減少に止まっている。しかも、この値は 40電流密度を減少させるともとの状態に復帰した。これらの結果から、磁気抵抗効果素子としての強磁性トンネル接合素子の信号出力電圧を求めると、 10^3 A/cm²の電流密度で約1mV、 5×10^3 A/cm²で約3mVであった。この素子を再生磁気ヘッドに用いた場合、後者は10Gb/in²以上の記録密度に対応できると考えられる。

【0024】 < 実施例2>次に、本発明の第2の実施例を説明する。

【0025】実施例1の図3(a)の工程で導電層34 50

6

として2nmmA I 膜の代わりに、同膜厚のM g 膜を用いた。その他の工程は実施例 1 と全く同じとした。得られた磁気抵抗変化率は約8%であり、接合面積(2×2 μ m^2 $\sim 40 \times 40$ μ m^2)に関係無くほぼ同一の値が得られた。接合面積で規格化した抵抗値は、トンネルバリア層形成時の酸素圧力20 T o r r r では 1.6×10^{-5} Ω c m^2 であり、20 m T o r r まで低下させることによって、さらに一桁以上小さな値が得られた。これらの抵抗値は、従来の方法で得られた最も小さい抵抗値よりも二桁から三桁小さな値である。抵抗値及び磁気抵抗変化率は共に、電流密度 10^3 A / c m^2 まで全く変化が認められなかった。この条件での信号出力電圧は約1.3 m V であった。

【0026】〈実施例3〉次に、本発明の第3の実施例を説明する。

【0027】実施例1の図3(a)の工程で導電層34として2nmのAI膜の代わりに、同膜厚のLa膜を用いた。その他の工程は実施例1と全く同じとした。得られた磁気抵抗変化率は約6%であり、接合面積(2×2 μ m²~40×40 μ m²)に関係無くほぼ同一の値が得られた。接合面積で規格化した抵抗値は、トンネルバリア層形成時の酸素圧力20Torrでは2.7×10-5 Ω cm²であり、20mTorrまで低下させることによって、さらに一桁以上小さな値が得られた。これらの抵抗値は、従来の方法で得られた最も小さい抵抗値よりも二桁から三桁小さな値である。抵抗値及び磁気抵抗変化率は共に、電流密度10 3 A/cm²まで全く変化が認められなかった。この条件での信号出力電圧は、約1.6mVであった。

【0028】本実施例では、導電層34に用いるランタノイドに属する金属としてLaを用いたが、代わりに、Nd、Sm、Luなど同族の金属を用いてもほぼ同様な結果が得られる。

【0029】<実施例4>本発明の第4の実施例を説明 する

【0030】まず、図7(a)に示すように、表面を熟酸化したSi基板31上に50nm厚のAl膜からなる第1の配線層32、10nm厚のFe膜からなる第1の強磁性層33を連続してスパッタ蒸着した。この成膜には、4インチ直径のターゲット4基を備えた高周波マグネトロンスパッタ装置を用いた。スパッタ条件は、すべてバックグランド圧力1×10⁻¹ Torr以下、Ar圧力10mTorr、高周波電力200Wとした。次に、スパッタ装置内に純酸素を導入し、酸素圧力200Torrで10分間保持して、Fe膜表面にFeOx層71を形成した。酸素を俳気してバックグランド圧力に到達した後、2nm厚のAl膜からなる導電層34をスパッタ蒸着した[図7(b)]。その際、Fe膜表面のFeOxの酸素がAl膜へ拡散し、この界面にAl2O3層73が形成された。もう一度、スパッタ装置内に純酸素を

導入し、酸素圧力を20mTorr~200Torrの 範囲で10分間保持して、A1導電層34表面を酸化し てトンネルバリア層74を形成した。酸素を排気した 後、20nm厚のCoFe膜からなる第2の強磁性層3 6をスパッタ蒸着し、結合構成層を完成した[図7 (c)]。本実施例では、トンネルバリア層74とする

AI膜が完全に酸化された。

【0031】次に、通常のフォトリソグラフィ技術とイ オンミリング技術を用いて、接合構成層の全層を下部配 線形状に加工した [図7(d)]。第2の強磁性層36 上に接合寸法を規定するためのレジストパターン37を 形成し、第1の強磁性層33までイオンミリングした [図7(e)]。このレジストを残したまま300nm 厚のAl2O3膜からなる絶縁層38を電子ビーム蒸着し た後、レジストのリフトオフを行った【図7 (f)】。 次に、上部配線を形成するためのレジストパターン39 を形成し [図7(g)]、その後第2の強磁性層36と 第2の配線層40間の電気的な接触を得るために露出し た試料表面の逆スパッタクリーニングを行った。引き続 き、200nm厚のAl膜からなる第2の配線層40を 蒸着し、最後にレジストをリフトオフすることによって 上部配線を形成し、強磁性トンネル接合素子を完成した [図7(h)]。

【0032】得られた磁気抵抗変化率は約10%であり、接合面積($2\times2\mu$ m² $\sim40\times40\mu$ m²)に関係無くほぼ同一の値が得られた。接合面積で規格化した抵抗値は、 10^{-5} Q c m² であり、20 m T o r r r では 5×10^{-5} Q c m² であり、20 m T o r r r では 5×10^{-5} Q c m² であり、20 m T o r r r まで低下させることによって、さらに一桁以上小さな値が得られた。これらの抵抗値は従来の方法で得られた最も小さい抵抗値よりも二桁から三桁小さな値である。抵抗値及び磁気抵抗変化率は共に電流密度 1.5×10^3 A/c m² まで全く変化が認められなかった。この条件での信号出力電圧は約7.5 m V であった。この条子を再生磁気へッドに用いた場合、20 G b / i n²以上の記録密度に対応できると考えられる。

【0033】 <実施例5>次に、本発明の第5の実施例を説明する。

認められなかった。この条件での信号出力電圧は約8. 1mVであった。

【0035】<実施例6>次に、本発明の第6の実施例を説明する。

【0036】実施例4の図7(a)の工程で導電層34として2nmのAI膜の代わりに、同膜厚のLa膜を用いた。その他の工程は実施例4と全く同じとした。得られた磁気抵抗変化率は約12%であり、接合面積(2×2 μ m²~40×40 μ m²)に関係無くほぼ同一の値が得られた。接合面積で規格化した抵抗値は、トンネルバリア層形成時の酸素圧力20Torrでは4×10 5 Ωcm²であり、20mTorrまで低下させることによって、さらに一桁以上小さな値が得られた。これらの抵抗値は従来の方法で得られた最も小さい抵抗値よりも二桁から三桁小さな値である。抵抗値及び磁気抵抗変化率は共に電流密度1.5×10 3 A/cm²まで全く変化が認められなかった。この条件での信号出力電圧は約7.2mVであった。

【0037】本実施例では、導電層34に用いるランタノイドに属する金属としてしaを用いたが、代わりに、Nd、Sm、Luなど同族の金属を用いてもほぼ同様な結果が得られる。

[0038]

【発明の効果】本発明によれば、不純物ガスの影響を受けない清浄な雰囲気で熱平衡状態を保ったまま酸化層の成長が可能なので、高品質のトンネルバリア層を制御性良く形成することができる。また、酸素圧力や基板温度の制御等によって磁気ヘッドや磁気メモリなどのデバイス応用に必要な低抵抗値及び高電流密度の素子を容易に得ることができる。さらに、ウエハ内の素子特性の均一性やロット間の再現性に優れた素子を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)~(c)は本発明の第1の実施の形態を説明する為の工程図である。

【図2】(a)~(e)は本発明の第2の実施の形態を 説明する為の工程図である。

【図3】(a)~(f)は実施例1を説明する為の工程図である。

【図4】実施例1で作製した強磁性トンネル接合素子の 磁気抵抗曲線図である。

【図5】実施例1で作製した強磁性トンネル接合素子の抵抗と接合面積の関係を示す図である。

【図6】実施例1で作製した強磁性トンネル接合素子の 10μm角接合における抵抗及び磁気抵抗変化率の電流 依存性を示す図である。

【図7】 (a) ~ (h) は実施例4を説明する為の工程 図である。

【図8】(a)~(d)は従来の強磁性トンネル接合素子の製造方法を説明する為の工程図である。

(符号の説明)

8

9

40 第2の配線層

(f).

